Über Reaktionen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Armin Zenner

aus Hannover

Saarbrücken 1969

Über Reaktionen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Armin Zenner

aus Hannover

Saarbrücken 1969

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.-Ing.F.Seel, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die mir und meiner Arbeit gewährte freundliche Unterstützung.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern und Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie für zahlreiche Hilfeleistungen und angenehme Zusammenarbeit.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. MRZ. 1969

1. Berichterstatter: Professor Dr.F.Seel

2. Berichterstatter: Professor Dr.B.Eistert

Der Dekan: Professor Dr.H.-D.Dietze

Über Reaktionen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl

Zusammenfassung

Durch Umsetzungen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl gelang es unter anaeroben Bedingungen eine Reihe neuartiger Komplexe des Nickels herzustellen.

Offenkettige N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen reagierten zu nichtkristallinen, unlöslichen N,N'-Dicarbonylhydrazinaten des zweiwertigen Nickels. Die hellgelben bis braunen Komplexe der Zusammensetzung (Ligand)-Nickel sind von bemerkenswerter thermischer Stabilität (Zersetzungspunkte zwischen 280 und 480°C). Ihre Eigenschaften lassen sie als Koordinationspolymere interpretieren, in denen Nickel vierfach koordiniert ist.

N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen bildeten mit Nickeltetracarbonyl kristalline Komplexe der Formel $(Ligand)_2$-Nickel, die in zwei verschiedene Komplextypen unterteilt werden können.

Aryl-azo-acyl-Verbindungen und 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäurederivate ergaben grüne bis dunkelbraune Komplexe, wahrscheinlich quadratisch-planarer Struktur, in denen Nickel als Zentralatom zweier π-delokalisierter Azo-carbonyl-Liganden vorliegt.

Phenyl- und 4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid hingegen setzten sich zu dunkelbraunen Komplexen um. In Einklang mit ihren Eigenschaften und mit spektroskopischen Daten lassen sich diese als über die Azogruppe koordinierte Komplexe des nullwertigen Nickels deuten.

A. Zusammenhang der Untersuchungen und Problemstellung

Die Eigenschaft der Azogruppe, mit Übergangsmetallionen Komplexe zu bilden, ist schon lange bekannt und führte zur Synthese technisch wichtiger Metallchelate von Diaryl-azoverbindungen, den Metallkomplex-Azofarbstoffen[1]. Die Umsetzung des nicht substituierten Azobenzols zu in Orthostellung metallierten 2-(Phenyl-azo)-phenyl-Komplexen gelang erst in den letzten Jahren[2]. Über die Bildung von Metallkomplexen aus Azo-dicarbonsäure-diestern und Metallcarbonylen bzw. deren Derivaten berichtete Kauer[3] in einer Patentschrift.

Die in dieser Arbeit als Reaktionspartner von Nickeltetracarbonyl verwendeten N,N'-Dicarbonyl- und N-Carbonyl-Azoverbindungen waren bereits Gegenstand theoretischer Untersuchungen, die von Bock und Mitarbeitern[4-6] durchgeführt wurden. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden von Fahr und Lind[7] zusammengestellt. Azo-carbonyl-Verbindungen unterscheiden sich von den Diaryl- und Dialkyl-Azoverbindungen durch einen ausgeprägten Elektronenacceptor-Charakter. In ihrem Oxydationsvermögen und ihrer Eigenschaft, als Philodiene in Diels-Alder-Reaktionen aufzutreten, ähneln sie Stoffen, wie Maleinsäureanhydrid, o-Chinonen, Acrolein und Cyanäthylenen, deren Fähigkeit zur Bildung von Metall-π-Komplexen eingehend untersucht worden ist[8].

Aufgrund dieser Analogien konnten bei der Umsetzung der genannten Azoverbindungen mit Nickeltetracarbonyl folgende Reaktionsprodukte erwartet werden: a) salzartige Nickel(II)-Komplexe des zweiwertigen Hydrazin-Anions, b) Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe des Nickels und c) π-Komplexe des "null-

wertigen" Nickels. Ein vollständiger Ersatz der Carbonyl-Liganden durch die organischen Verbindungen erschien von vornherein möglich, aber nicht notwendig. Außerdem bestand die Möglichkeit, daß aus Nickeltetracarbonyl freigesetztes Kohlenmonoxid mit den eingesetzten Azoverbindungen unter Addition bzw. Insertion reagierte[9].

In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, die zu erwartenden Reaktionsprodukte von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl experimentell zu verwirklichen.

B. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

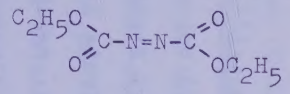
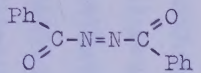
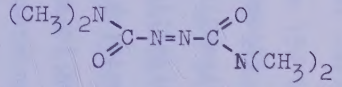
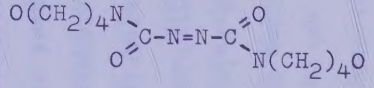
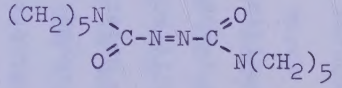
I. N,N'-Dicarbonylhydrazinate des zweiwertigen Nickels

1. Die Darstellung der Komplexe wurde in Äther oder Aceton durchgeführt, wobei das Molverhältnis Azoverbindung zu Nickeltetracarbonyl 1:1,5 betrug. Nach Kauer[3] soll Nickeltetracarbonyl mit Azodicarbonsäure-diäthylester zu einem schwarzen Komplex reagieren, der Nickel und Ligand im Verhältnis 2:3 enthält. Eigene Untersuchungen ergaben dagegen, daß Nickeltetracarbonyl mit Azodicarbonsäure-diäthylester und anderen offenkettigen N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen zu hellgelben bis braunen Komplexen reagiert, welche Nickel und Liganden im Verhältnis 1:1 enthalten (Tabelle 1, Seite 7). Keine der erhaltenen pulvrigen Substanzen zeigte bei mikroskopischer Betrachtung ein kristallines Aussehen.

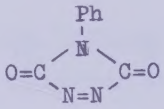
Die in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Komplexe sind feuchtigkeitsempfindlich und bilden mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure, ähnlich den entsprechenden Hydrazoverbindungen, farblose Lösungen. Die Azoverbindungen reagieren mit den Mineralsäuren dagegen zu rotgelben bis rotvioletten Lösungen. Durch ein Gemisch von Methanol und Salzsäure (0,2 n) werden die Komplexe zu Nickel(II)-chlorid und den entsprechenden freien N,N'-Dicarbonylhydrazinen zersetzt.

Stollé und Benrath[10] stellten Quecksilber(II)-Komplexe sowie Natrium-, Kalium- und Silbersalze einiger N,N'-Dicarbonylhydrazine dar. Ein Nickel-Komplex ließ sich, wie eigene Versuche zeigten, jedoch nicht aus N,N'-Dibenzoyl-hydrazin bzw. dessen Dinatriumsalz und Nickel(II)-Verbindungen herstellen.

Tabelle 1: N,N'-Dicarbonylhydrazinate des zweiwertigen Nickels

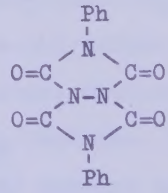
Ausgangsverbindung	Verhältnis Ni:Ligand	Farbe	Ausbeute (%)	Zers.-Pkt. (°C)
	1:1	hellgelb	79	280
	1:1	gelb	61	480
	1:1	rotbraun	65	336
	1:1	dunkelbraun	56	340
	1:1	dunkelbraun	64	310

Abweichend von dem Verhalten der offenkettigen N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen machten sich bei der Umsetzung von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5)



mit Nickeltetracarbonyl Nebenreaktionen bemerkbar. Je nach dem verwendeten Lösungsmittel (Äther bzw. Aceton) wurden Reaktionsprodukte mit einem Nickelgehalt von nur 8 bis 19 % isoliert. Ein Komplex, der aus Ligand und Nickel im Verhältnis 1:1 besteht, enthielte 25,1 % Nickel.

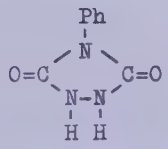
Das aus Äther erhaltene Stoffgemisch lieferte nach Behandeln mit Methanol als Hauptprodukt einen farblosen Stoff mit einem Atomverhältnis von C:H:N = 4:2,5:1. Durch Vergleich der IR-Spektren konnte er als Bis-N-phenylimid der Hydrazin-tetracarbonsäure ($C_{16}H_{10}N_4O_4$)



identifiziert werden. Dieses war von Stollé[11] durch Zersetzung des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dions-(3,5) bei etwa 150°C dargestellt worden. Offensichtlich begünstigt Nickeltetracarbonyl die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Zersetzung der cyclischen Azoverbindung in ein Diradikal, welches dann mit der Azogruppe der Ausgangsverbindung unter Ringschluß reagiert. In ähnlicher Weise verhielten sich auch andere cyclische N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen[12].

Die Umsetzung in dem schwach koordinierenden Solvens Aceton

lieferte ein hellgrünes Stoffgemisch, das 19,1 % Nickel enthielt. Bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure trat die charakteristische karminrote Farbe des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dions-(3,5) auf. Das IR-Spektrum des Stoffgemisches zeigte eine große Ähnlichkeit mit dem des Disilbersalzes von 4-Phenyl-urazol[13].



Das aus Aceton isolierte Reaktionsprodukt enthält demnach hauptsächlich den Nickelkomplex des 4-Phenyl-urazols.

2. Die Infrarot-Spektren der neu dargestellten Nickelkomplexe (Abbildung 1, Seite 10) zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Azoverbindungen und N,N'-Dicarbonylhydrazinen keine Absorption in dem für die Carbonyl-Gruppe "zuständigen" Bereich von 1650 bis 1800 cm^{-1}. Im Bereich niedrigerer Wellenzahlen hingegen treten intensive Absorptionen auf, die durch eine Verschiebung der Carbonyl-Bande zu erklären sind.

Eine durch die Koordination der Carbonyl-Gruppe verursachte Verschiebung der CO-Absorption um 150 bis 200 cm^{-1} wurde schon bei anderen Komplexen gefunden. So absorbieren z.B. Acetylacetonate[14] bei 1520 bis 1590 cm^{-1} und Nickel-Chelate von Methantricarbonsäure-diäthylester-thioaniliden[15] bei 1509 bis 1520 cm^{-1}. Ähnliche Verschiebungen finden sich auch in den IR-Spektren von Metall(0)-Komplexen einiger Ketone und Aldehyde[16].

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den neuen Nickel-Komplexen wurden die bekannten Salze des N,N'-Dibenzoyl-hydra-

zins[10] infrarot-spektroskopisch untersucht und mit dem IR-Spektrum des aus Nickeltetracarbonyl und Azo-dibenzoyl dargestellten Komplexes verglichen (Abbildung 2, Seite 11).

Das IR-Spektrum des einwertigen Anions weist noch die erwarteten Absorptionen der NH-Gruppe (3340 cm^{-1}) und der nicht

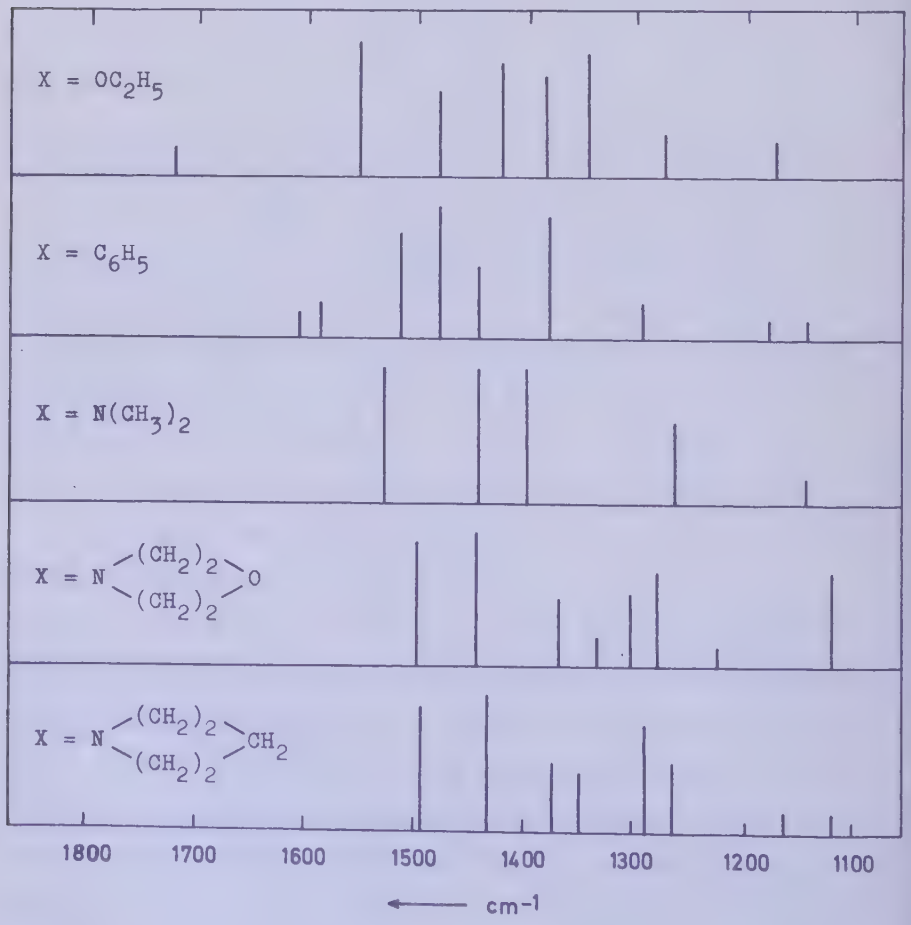


Abb. 1. IR-Spektren von KBr-Presslingen der Nickelkomplexe $(^{X}_{O}CNNC^{O}_{X})Ni$ in Form von normierten Strichdiagrammen

koordinativ beanspruchten C=O-Gruppe (1630 cm^{-1}) auf. Bedingt durch die Salzbildung vergrößert sich im Vergleich zum Hydrazin die Bande bei 1520 cm^{-1}, während die Absorptionen im Bereich von 1300 cm^{-1} an Intensität verlieren. Auffällig ist

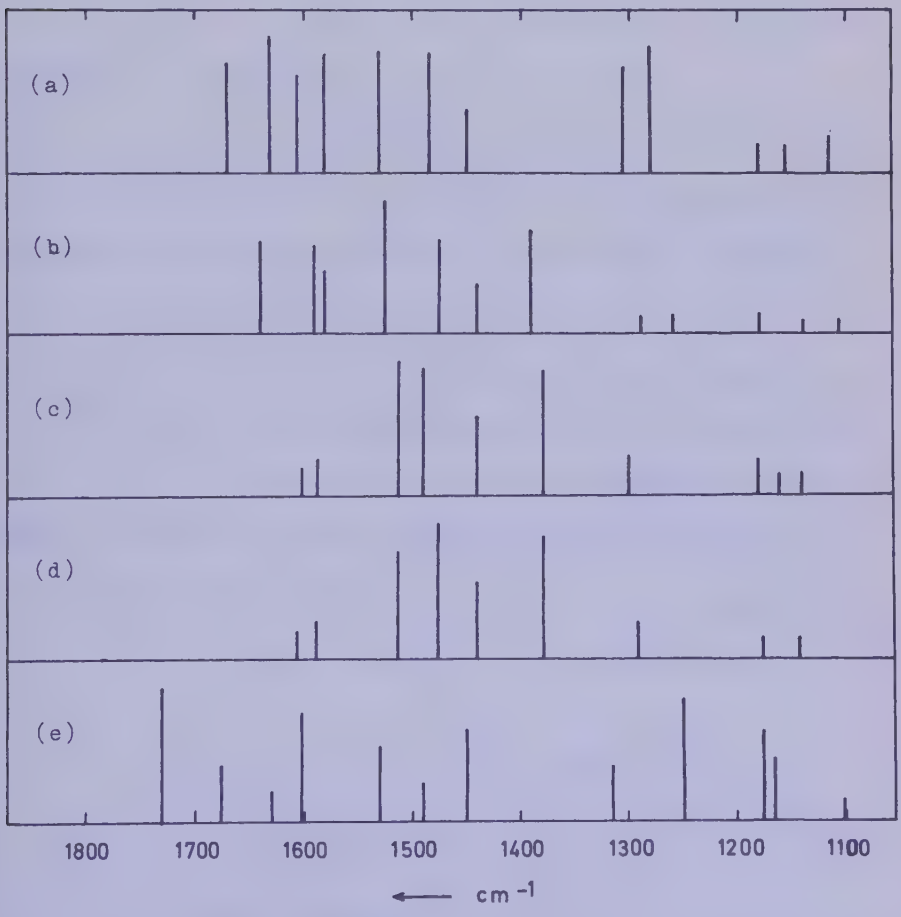


Abb. 2. IR-Spektren von N,N'-Dibenzoyl-hydrazin (a), N,N'-Dibenzoyl-hydrogenhydrazinato-kalium (b), N,N'-Dibenzoyl-hydrazinato-quecksilber(II) (c), -nickel(II) (d) und Azo-dibenzoyl (e)

auch das Auftreten einer starken Bande bei 1380 cm^{-1}. Diese Veränderungen sind auf das entstandene mesomeriestabilisierte Imidolat-Anion zurückzuführen, dessen Existenz schon von Stollé und Benrath[10] angenommen wurde. Die N,N'-Diacylhydrazine selbst liegen jedoch weder im kristallisierten noch im gelösten Zustand in der Imidol-Form vor[17].

Das IR-Spektrum des Dibenzoyl-hydrazin-quecksilber(II)-Komplexes ist schließlich, von geringfügigen Abweichungen abgesehen, identisch mit dem des Nickel-Komplexes. Beide zeigen erwartungsgemäß weder eine NH- noch eine C=O-Absorption. Die IR-Spektren der Komplexe des zweiwertigen Di-imidolat-Anions weisen intensive Absorptionen im Bereich von 1600 - 1300 cm^{-1} auf, die sich jedoch nicht zuordnen lassen. Nicht nur symmetrische und asymmetrische Gerüstschwingungen, sondern auch Schwingungen des aromatischen Gerüstes und CH-Schwingungen können in diesem Bereich absorbieren.

3. Die Natur der neuen Nickelkomplexe läßt sich aus folgenden Befunden ermitteln: Ihre analytische Zusammensetzung und die Tatsache, daß sie mit konzentrierter Schwefel- bzw. Phos-

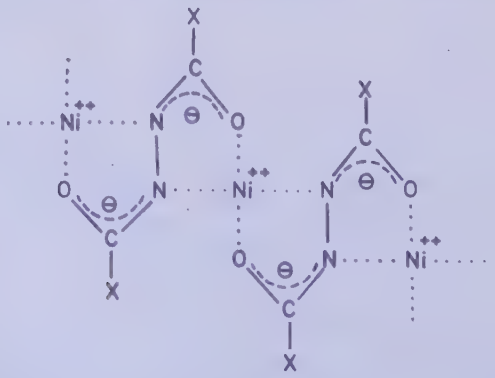


Abb. 3. N,N'-Dicarbonyl-hydrazinato-nickel(II)-Komplexe

phorsäure keine farbigen Lösungen bilden und von verdünnten Säuren zu Nickel(II)-salzen sowie den entsprechenden N,N'-Dicarbonyl-hydrazinen zersetzt werden, zeigen, daß sie als Nikkel(II)-Komplexe der zweiwertigen Anionen von N,N'-Dicarbonyl-hydrazinen anzusehen sind. Die Identität des IR-Spektrums von N,N'-Dibenzoyl-hydrazinato-nickel(II) mit dem des Quecksilber-Komplexes bekräftigt diese Annahme.

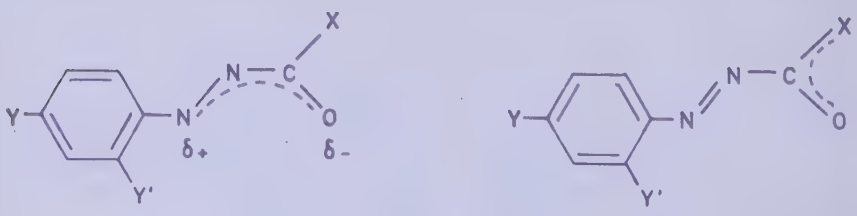
Die vergleichsweise hohen Zersetzungspunkte und ihre Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln machen eine koordinationspolymere Struktur wahrscheinlich. Ob die angedeutete vierfache Koordination des Nickel zu planaren oder tetraedrischen Komplexen führt, konnte mit Hilfe von Elektronenspektren nicht mit Sicherheit entschieden werden. Eine an N,N'-Diäthoxycarbonyl-hydrazinato-nickel(II) durchgeführte qualitative Messung der magnetischen Susceptibilität zeigte, daß der Komplex nur schwach paramagnetisch ist. Dieses Ergebnis spricht für die Annahme einer quadratisch-planaren Koordination des Nickels.

II. Nickelkomplexe der N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen

1. Einleitung

Die N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen besitzen ein geringeres Oxydationsvermögen als die N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen, welche als stark elektrophile Reaktionspartner auftreten. Durch das Vorhandensein nur einer Carbonyl-Gruppe bedingt, neigen die N-Aryl-N'-carbonyl-Hydrazine nicht zur Bildung zweiwertiger Anionen. Selbst das mesomeriestabilisierte, einwertige Imidolat-Ion ist so unbeständig, daß N-Carbonyl-hydrazine in alkalischer Lösung durch Luft zu Azoverbindungen oxydiert werden[18].

Die chemische Bindung in den N-Carbonyl-Azoverbindungen ist durch ein mesomeriefähiges System gekennzeichnet, daß sich vom Arylrest über die Azogruppe bis zur Carbonylgruppe erstreckt. Dieses System läßt sich durch Variation der Gruppen X und Y bzw. Y' so beeinflussen, daß entweder eine Elektronendelokalisierung im NNCO-Gerüst oder im C_O^X-System begünstigt wird:



In der Reihenfolge X = Phenyl, Methyl, Amino und Dialkylamino nimmt die "innere" Mesomerie in dem C_O^X-System zu und führt zu einer Verminderung der Reaktivität der Carbonylgruppe. Der Einfluß der Substituenten Y und Y' führt effektiv da-

zu, daß negativierende Reste, z.B. Nitrogruppen, die Bildung des Azo-carbonyl-Mesomeriesystems begünstigen. Positivierende Substituenten, wie die Methoxygruppe, bewirken den entgegengesetzten Effekt.

Die bei den Reaktionen der N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen mit Nickeltetracarbonyl erhaltenen Produkte lassen sich im Hinblick auf ihre analytische Zusammensetzung und ihr IR-Spektrum folgendermaßen einteilen:

1. Über das Azo-carbonyl-System gebundene Komplexe der Formel $(Ligand)_2Nickel$, deren Carbonylbande verschoben ist;
2. Komplexe der Formel $(Ligand)_2Nickel$, deren Carbonylbande nicht verschoben ist;
3. Reaktionsprodukte von Azoverbindungen mit Nickeltetracarbonyl, deren Zusammensetzung sie weder als 1:1- noch als 1:2-Komplexe ausweist.

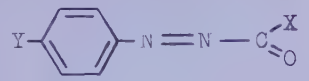
2. Nickel-Komplexe des Azo-carbonyl-Systems

a) Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen. Bei Umsetzungen von Aryl-azo-acyl-Verbindungen und 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäurederivaten mit Nickeltetracarbonyl in Äther bildeten sich grüne bis dunkelbraune Verbindungen der Zusammensetzung $(Ligand)_2Nickel$. Es handelt sich hier um eine bisher nicht beschriebene Art von Nickelkomplexen. Eine Zusammenfassung der Verbindungen findet sich in Tabelle 2, Seite 17.

Die Substanzen wurden als mikrokristalline Nädelchen bzw. gestreckte Blättchen erhalten. Diese sind pleochroitisch und haben Grün und Rotbraun als Achsenfarben. In den meisten Fällen konnte eine gerade Auslöschung parallel der Hauptwachstumsrichtung beobachtet werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit gehören sie dem monoklinen Kristallsystem an und ähneln damit dem Azobenzol und vielen seiner Derivate.

Die Komplexe sind gegenüber Luft bzw. Wasser mehr oder minder beständig. Im festen Zustand sind die Bis(aryl-azo-benzoyl)-nickel-Verbindungen besonders stabil, wobei die Beständigkeit in der Reihenfolge Bis(4-nitro-phenyl-azo-benzoyl)-nikkel, Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel und Bis(4-methoxy-phenyl-azo-benzoyl)-nickel abnimmt. Die ersten beiden Substanzen ließen sich z.B. wochenlang unzersetzt in Wasser suspendieren, während die anderen Komplexe sich mehr oder weniger schnell an der Luft zersetzten. In organischen Lösungsmitteln sind alle Stoffe nur mäßig bis schwer löslich und darin nur noch unter anaeroben Bedingungen haltbar. Aus diesen Gründen schlugen Versuche, die Komplexe dünnschichtchromatographisch zu reinigen, fehl. In basischen Lösungsmitteln, z.B. Pyridin, lösten

Tabelle 2: Nickelkomplexe des Azo-carbonyl-Systems

Ausgangsverbindung  Y X		Verhältnis Nickel zu Ligand	Farbe	Ausbeute (%)	Zers.-Pkt. (°C)
H	C_6H_5	1:2	grün	70	204
CH_3O	C_6H_5	1:2	dunkelbraun	74	240
O_2N	C_6H_5	1:2	grün	70	276
CH_3O	CH_3	1:2	dunkelgrün	67	150
H	CH_3	1:2	dunkelgrün	73	150+
O_2N	OCH_3	1:2	grünschwarz	87	172+
O_2N	NH_2	1:2	grünblau	78	218
O_2N	$N(CH_2)_4O$	1:2	dunkelbraun	80	214+
O_2N	$N(CH_2)_5$	1:2	dunkelbraun	76	200+

+ Die Substanz verpuffte bei der Zersetzung.

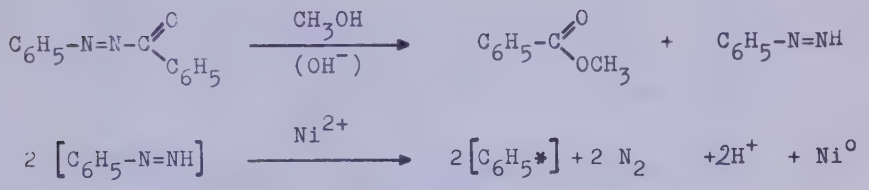
sich die Komplexe mit roter Farbe unter Zersetzung. Im Gegensatz zu den N,N'-Dicarbonyl-hydrazinaten des Nickels lieferten die Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure farbige Lösungen.

Einige charakteristische Reaktionen des Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel wurden näher untersucht. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in einem Essigsäure-Wasser-Gemisch entfärbte sich die grüne Verbindung und zersetzte sich zu der entsprechenden Hydrazoverbindung und Nickel(II)-acetat. Ähnlich dem Phenyl-azo-benzoyl reagierte der Komplex mit Kaliumjodid in Eisessig unter Bildung von Jod. Ebenfalls oxydierend wirkte Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel auf Diphenylcarbazid in Methanol, wobei Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon oxydiert wurde. Diphenylcarbazon nun bildete mit ebenfalls entstandenen Nickel(II)-Ionen den rotvioletten Diphenylcarbazon-Nickel(II)-Komplex. (Da Diphenylcarbazid schon an der Luft oxydiert wird, wurde unter anaeroben Bedingungen gearbeitet.)

Überraschenderweise konnten Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel und Bis(4-nitro-phenyl-azo-benzoyl)-nickel auch aus Nickel(II)-salzen dargestellt werden. Hierzu löst man die Azoverbindung in einem Gemisch von Methanol und Ammoniak-Lösung und gibt, während die durch Stickstoffentwicklung gekennzeichnete Zersetzung der Azoverbindung auftritt, festes Hexaquonickel(II)-chlorid hinzu. Es fällt der grüne Bis(aryl-azo-carbonyl)-nikkel-Komplex aus. Die Identität mit den aus Nickeltetracarbonyl dargestellten Verbindungen wurde durch IR-Spektren, CHN- und Nickelanalysen festgestellt.

Das bei der basekatalysierten Methanolyse von Phenyl-azo-benzoyl gebildete Phenyldiimid[19] zerfällt und reduziert dabei

möglicherweise Nickel(II) zu intermediär vorhandenem Nickel(0) oder aber die Azoverbindung zu dem einwertigen Anion-Radikal:



b) Die IR-Spektren der Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe sind in den Abbildungen 4 bis 12, Seite 19 bis 22 wiedergegeben. Wie bei den N,N'-Dicarbonyl-hydrazinaten des Nickels konnte auch bei den Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexen eine Verschiebung der Carbonylabsorption festgestellt werden.

Bandenzuordnungen lassen sich bei den vorliegenden stark delokalisierten Bindungen nicht mehr vornehmen, da eine starke Kopplung zwischen verschiedenen Grundschwingungen auftritt. Bei genauer Kenntnis der Komplexgeometrie könnte durch theoretische Berechnungen das Problem gelöst werden.

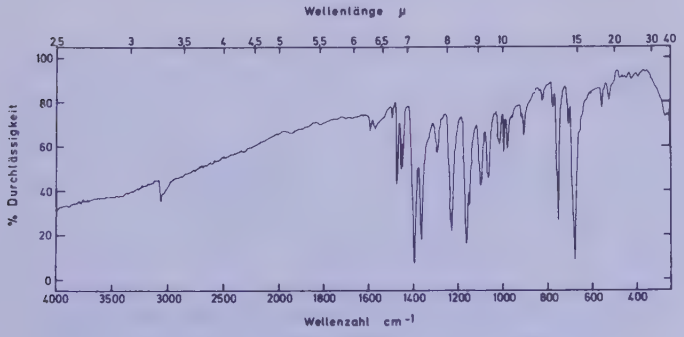


Abb. 4. IR-Spektrum von Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel

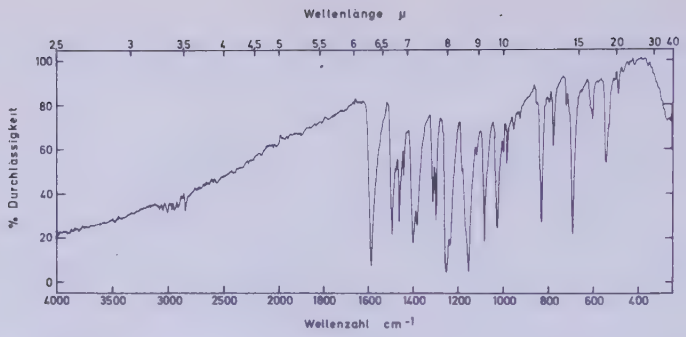


Abb. 5. IR-Spektrum von Bis(4-methoxy-phenyl-azo-benzoyl)-nickel

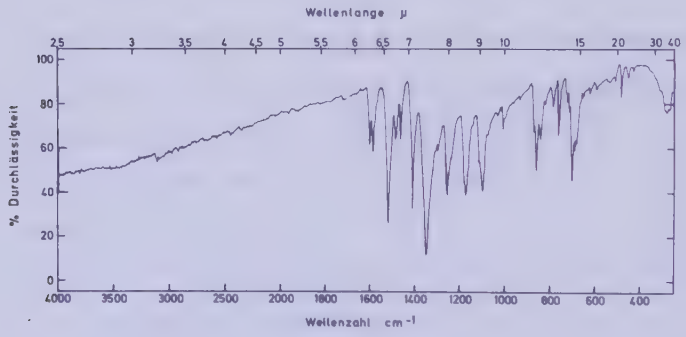


Abb. 6. IR-Spektrum von Bis(4-nitro-phenyl-azo-benzoyl)-nickel

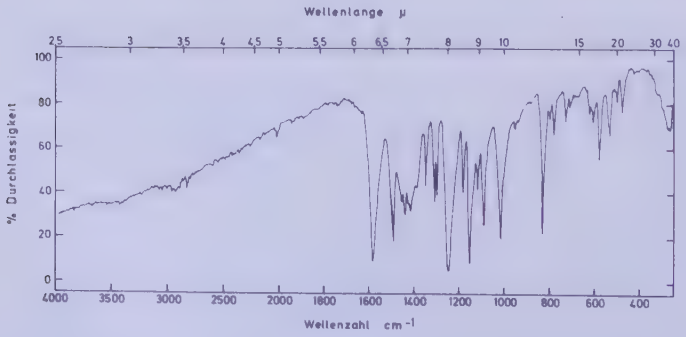


Abb. 7. IR-Spektrum von Bis(4-methoxy-phenyl-azo-acetyl)-nickel

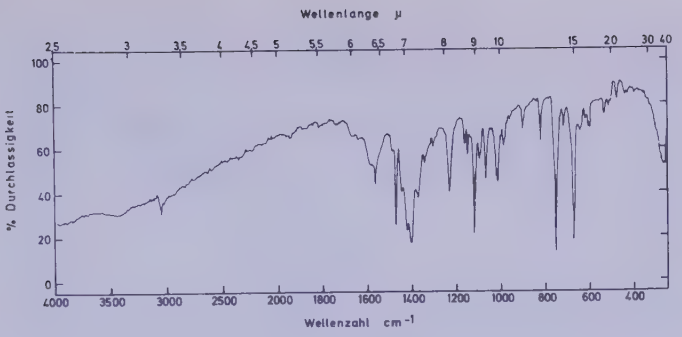


Abb. 8. IR-Spektrum von Bis(phenyl-azo-acetyl)-nickel

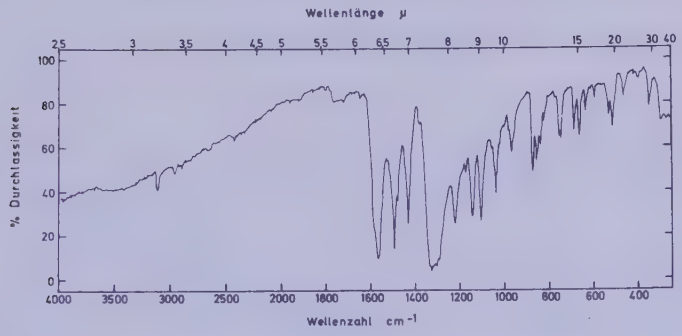


Abb. 9. IR-Spektrum von Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäure-methylester)-nickel

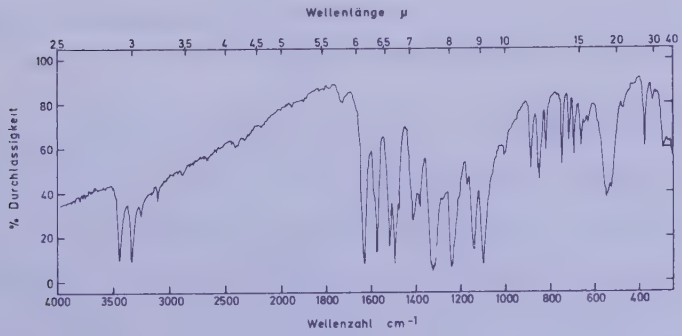


Abb. 10. IR-Spektrum von Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäure-amid)-nickel

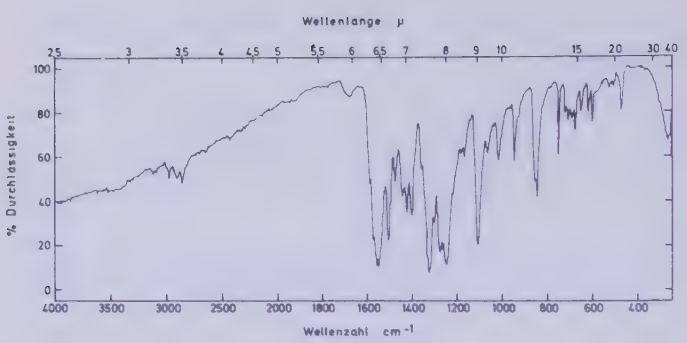


Abb. 11. IR-Spektrum von Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäure-morpholid)-nickel

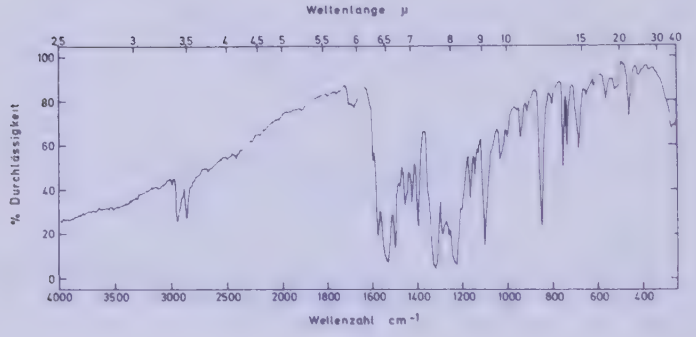


Abb. 12. IR-Spektrum von Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäure piperidid)-nickel

c) Die Molekülstruktur der Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe kann erst durch weitere physikalische Untersuchungen und theoretische Berechnungen endgültig aufgeklärt werden. Es sei aber versucht, anhand der in den vorhergehenden Kapiteln dargelegten Ergebnisse und nachfolgend beschriebenen Messungen den Aufbau der Komplexe darzustellen (Abbildung 13, Seite 24).

Die Möglichkeit, die Komplexe zu den Hydrazoverbindungen zu reduzieren, zeigt, daß das Atomgerüst der Ausgangsverbindungen in den Komplexen erhalten geblieben ist. Die oxydierende Wirkung der Komplexe auf Kaliumjodid und Diphenylcarbazid sowie die Bildung farbiger Lösungen mit konzentrierter Schwefel- und Phosphorsäure beweisen, daß die Liganden in den Komplexen als koordinativ gebundene Azoverbindungen vorliegen.

Bedingt durch die Elektronenacceptor-Eigenschaften der Azocarbonyl-Verbindungen erfolgt die Bindung zum Zentralatom nach einem anderen Mechanismus, als er in den Komplexen von Übergangsmetallen mit neutralen Donorliganden (z.B. Kohlenmonoxid, Isocyaniden, 2,2'-Dipyridyl u.a.) vorliegt. Bei der Komplexbildung geht das dem Arylrest benachbarte Stickstoffatom mit dem nullwertigen Nickel eine Acceptorbindung ein und bildet so einen Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex, in dem Nickel als Donator wirkt. Ein Ausgleich der nun in den Liganden befindlichen Elektronendichte erfolgt durch eine Donorbindung des Carbonylsauerstoffs zum Nickel. Dadurch verringert sich die π-Bindungsordnung in der Carbonyl-Gruppe, was durch die Verschiebung ihrer IR-Bande zum Ausdruck kommt. Die Schwerlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit der Verbindungen sprechen für eine starke "innere" Polarität der Komplexe. Die relativ hohen Zersetzungspunkte und die geringe Luftempfindlichkeit deuten auf eine beachtliche Stabilität.

Bei Zimmertemperatur durchgeführte ESR-Messungen an benzolischen Lösungen bzw. polykristallinen Proben von Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel und Bis(phenyl-azo-acetyl)-nickel lieferten kein Signal. Mit Hilfe einer Magnetwaage durchgeführte qualitative Untersuchungen zeigten gleichfalls, daß die Bis(aryl-

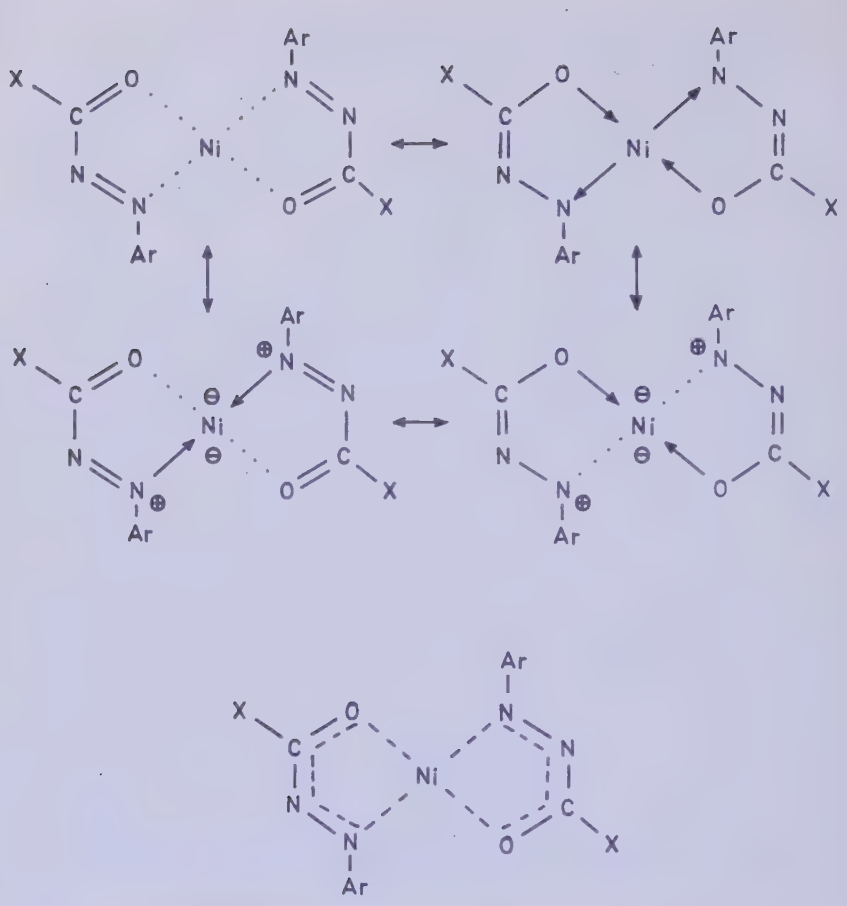


Abb. 13. "Grenzformeln" der Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe und deren Zusammenfassung

azo-carbonyl)-nickel-Komplexe diamagnetisch bzw. nur sehr schwach paramagnetisch sind. Diese Befunde sprechen für die Annahme, daß die Komplexe keine unterscheidbaren einwertigen Radikal-Anionen und Nickel(II)-Ionen sondern ein stark delokalisiertes π-Bindungssystem enthalten.

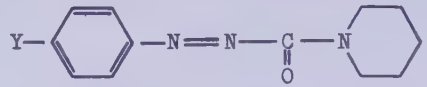
Versuche mit Molekülmodellen (Framework Molecular Models,

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.) der Azo-carbonyl-Verbindungen[6] machten deutlich, daß sterische Gründe für die Bildung quadratisch-planarer Komplexe sprechen. Die energetisch günstige Schichtung planarer Moleküle, die für den Pleochroismus der Kristalle verantwortlich ist, findet man z.B. auch bei Azobenzol, seinen Derivaten und dem quadratisch-planaren Bis(dimethyl-glyoximato)-nickel(II)-Komplex. Gleichzeitig erlaubt nur ein planarer Aufbau die Bildung eines sich über das Nickel-Atom erstreckenden Mesomeriesystems, das die Zuordnung definierter Wertigkeiten unmöglich macht.

Die Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Verbindungen dürften in Struktur und Bindung den in letzter Zeit erforschten quadratisch-planaren Bis-"dithion"-nickel-Komplexen[20] ähnlich sein. Wie diese zeigen die Elektronenspektren der Azo-carbonyl-Komplexe ein sehr intensives Absorptionsmaximum bei 12100 bis 13300 cm^{-1} ($\log \varepsilon$ etwa 3,7). Nicht nur Kaliumbromid-Presslinge dieser Substanzen sondern auch toluolische Lösungen weisen diese starke Bande auf. Qualitativ läßt sie sich einem erlaubten "Charge-transfer"-Übergang zwischen Nickel und Liganden zuordnen. Die vorgeschlagene Molekülstruktur wird damit erneut bekräftigt.

3. N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen als Liganden in Komplexen nullwertigen Nickels

Phenyl- und 4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid



Y = H, CH_3O

reagierten mit Nickeltetracarbonyl in Äther zu dunkelbraunen, in Äther schwerlöslichen Substanzen der Zusammensetzung (Ligand)$_2$Nickel. Die Komplexe bilden pleochroitische Nädelchen, die parallel der Längsachse gerade Auslöschung zeigen.

Ihre thermogravimetrisch bestimmten Zersetzungspunkte liegen bei 186°C bzw. 200°C. Die Komplexe und besonders ihre Lösungen zersetzten sich an der Luft. Unter aeroben Bedingungen reagierten sie mit Wasser zu der jeweiligen Azoverbindung und Nickel(II)-hydroxid. Eine Reduktion der Komplexe mit Zinkstaub und 0,2 n Salzsäure führte in Methanol zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildeten die Komplexe rote Lösungen. Wie die analogen Azoverbindungen oxydierten sie in Eisessig Jodid zu Jod.

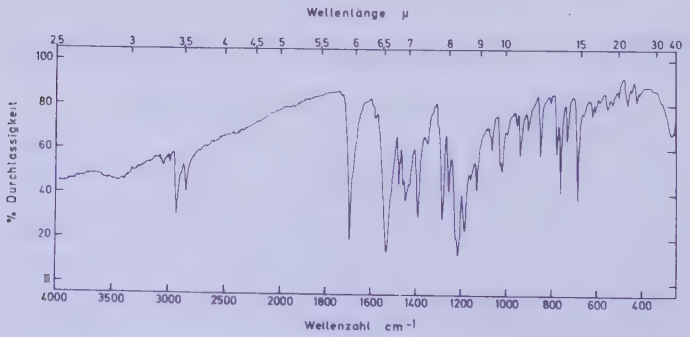


Abb. 14. IR-Spektrum von Bis(phenyl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel(0)

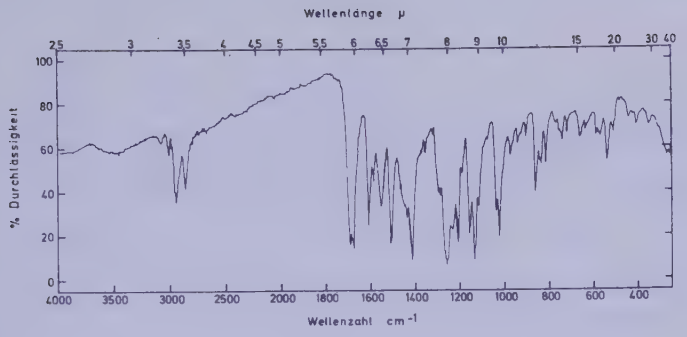


Abb. 15. IR-Spektrum von Bis(4-methoxy-phenyl-azo-carbonsäure-piperidid)-nickel(0)

Wichtige Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in den Komplexen geben die IR-Spektren, die sich von denen der Ausgangsverbindungen nur durch das Auftreten einer mittelstarken Bande bei 1540 bis 1550 cm^{-1} unterscheiden. Eine Zuordnung dieser Bande war jedoch nicht möglich. Weder die Lage noch die Intensität der Carbonylabsorption veränderten sich durch die Komplexbildung. Folglich wird die mesomeriestabilisierte Carbonamid-Gruppe nicht durch die Nickel-Ligand-Bindung beansprucht.

In den Elektronenspektren von ätherischen Lösungen der Bis-(aryl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel-Komplexe wurde, wenn auch in geringerer Intensität als bei den Komplexen des Azocarbonyl-Systems, eine Bande bei 13500 cm^{-1} beobachtet. Sie läßt sich wohl ebenfalls einem "Charge-transfer"-Übergang zuordnen.

Bis(phenyl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel(0) zeigte bei 22°C weder als Feststoff noch in benzolischer Lösung eine ESR-Absorption, was einen Diamagnetismus des Komplexes vermuten

ließ. Das diamagnetische Verhalten wurde ebenfalls durch eine qualitative Messung mit Hilfe einer Magnetwaage bestätigt.

Die starke "innere" Mesomerie der Carbonamid-Gruppe verringert sowohl die Acceptoreigenschaft der Azogruppe wie auch das Donorvermögen des Carbonylsauerstoffs. Dadurch bleibt nur noch die Azogruppe für die Metall-Ligand-Bindung verfügbar, so daß man die Komplexe aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als π-Komplexe des nullwertigen Nickels interpretieren kann. Ähnlich wie im Bis(acrylnitril)-nickel(0)[21] läßt sich jedoch ohne Röntgenstrukturuntersuchungen nicht feststellen, ob einzelne $(Ligand)_2$-Nickel(0)-Moleküle im Gitter vorliegen, oder ob noch Mehrzentren- bzw. Metall-Metall-Bindungen eine Rolle spielen.

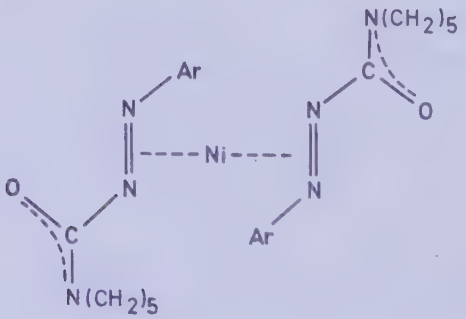


Abb. 16. Hypothetische Struktur der Bis(aryl-azo-carbonsäure-piperidid)-nickel(0)-Komplexe

4. Reaktionen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl unter Bildung nicht definierbarer Produkte

Zu dieser Gruppe von Azoverbindungen gehören 2,4-Dinitrophenyl-azo-benzoyl, 2,4-Dinitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester und 2,4-Dinitro-phenyl-azo-carbonsäureamid. Die Substanzen bildeten mit einem geringen Überschuß an Nickeltetracarbonyl in Lösungsmitteln wie Äther, Dioxan, Benzol, 1,2,2-Trifluortrichloräthylen bzw. ohne Lösungsmittel schwarz-grüne hygroskopische Stoffe. Die Kohlenmonoxid-Liganden des Nickeltetracarbonyls wurden bei der Umsetzung abgespalten. Die Produkte lösten sich in Pyridin Tetrahydrofuran, Methanol und Aceton mit dunkelgrüner Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure erhielt man gelbe Lösungen. In einem Salzsäure (0,2 n)-Methanol-Gemisch zersetzten sie sich zu den Hydrazoverbindungen.

Die Ni:N-Atomverhältnisse entsprechen den für 1:1-Komplexe zu erwartenden Werten. Die gefundenen absoluten Werte an C,H,N und Ni differieren jedoch wesentlich von den für 1:1 - Komplexe berechneten. Auf eine Komplexbildung über die Carbonylgruppe deutet, daß das IR-Spektrum der Substanzen keine lokalisierbare Carbonylbande aufweist. Es scheint, daß sich unter dem Einfluß der stark elektronenanziehenden 2,4-Dinitrophenyl-Gruppe durch Nebenprodukte verunreinigte 1:1-Komplexe des Nickel(II) bilden. Für 1:1-Komplexe spricht auch die Beobachtung, daß die Reaktion des Hexammin-nickel(II)-chlorids mit den entsprechenden Hydrazoverbindungen in Methanol ebenfalls dunkelgrüne Lösungen liefert.

Phenyl-azo-carbonsäuremethylester, 4-Methoxy-phenyl-azo-

carbonsäuremethylester, Phenyl-azo-carbonsäureamid und 4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäureamid reagierten in Äther oder Aceton zu hell- bis dunkelbraunen Stoffen, die in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unlöslich waren. Mit konzentrierter Phosphorsäure lieferten sie farbige Lösungen, die auf das Vorhandensein der Azo-Liganden hindeuten.

Die analytischen Ergebnisse legen nahe, die Reaktionsprodukte als verunreinigte 1:2-Komplexe zu betrachten. Ihr Nickelgehalt war wesentlich höher, ihr C,H,N-Gehalt niedriger als theoretisch erwartet. Das Verhalten dieser Azoverbindungen ist wohl dadurch zu erklären, daß sie einerseits einen gewissen Elektronenacceptorcharakter besitzen, und daß andererseits aber die innere Mesomerie des Carbonamid- bzw. Methoxycarbonyl-Systems in Erscheinung tritt.

Phenyl-azo-kaliumcarbonat, tert.-Butyl-azo-carbonsäureäthylester und Azobenzol reagierten auch nach längerer Zeit nicht mit Nickeltetracarbonyl.

Cyclohexyl-azo-carbonamid, 2,2'-Azopyridin und 2,4,2',4'-Tetranitroazobenzol lieferten ebenfalls mit Nickeltetracarbonyl nicht definierbare Produkte.

C. Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitsmethoden

1. Präparative Arbeitsweise. Da fast alle der neu hergestellten Verbindungen feuchtigkeitsempfindlich und meistens auch sauerstoffempfindlich waren, wurde eine anaerobe Arbeitstechnik angewandt. Zusammenfassungen von Herzog[22] bzw. Thomas[23] geben einen guten Überblick über die notwendigen Arbeitsgänge und -geräte. Die Umsetzungen erfolgten in Schlenk-Gefäßen, die an einer Hochvakuumapparatur angeschlossen waren. Alle flüchtigen Komponenten wurden aus Vorratsgefäßen einkondensiert.

2. Analytische Untersuchungen. Der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mit der Ultra-Mikro-Schnell-Methode nach Walisch[24] bestimmt. Die Analysen wurden freundlicherweise im mikro-analytischen Laboratorium des Instituts für organische Chemie der Universität des Saarlandes ausgeführt.

Zur Bestimmung von Nickel wurden die Komplexe durch Zerstören der organischen Liganden aufgeschlossen. Die in einem 50 ml Enghals-Erlenmeyerkolben mit rauchender Salpetersäure versetzte Substanz wurde bis fast zur Trockene eingeengt und nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure vollends abgeraucht. Anschließend wurde nach erneuter Zugabe von konzentrierter Salpetersäure nochmals abgeraucht. Durch Abflammen des Zersetzungskolbens wurden letzte Reste von Salpetersäure entfernt. Es mußte vermieden werden, daß die Zersetzung mit Feuererscheinung und unter Verpuffen vor sich ging, denn die so erhaltenen Werte ergaben stets einen zu niedrigen Nickelanteil. Bei der Zersetzung von schwer aufzuschließenden Komplexen wurde ein Gemisch von

konzentrierter Salpetersäure und 60 %iger Perchlorsäure im Verhältnis 3:1 angewandt[25]. Der nach dem Abrauchen erhaltene Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und der pH-Wert eingestellt.

Das Nickel wurde mit m/100 Komplexonlösung bestimmt, die aus dem Dinatrium-salz der Äthylendiamin-tetraessigsäure hergestellt wurde. Das Salz war vier Tage lang bei 80°C getrocknet worden. Zur Bestimmung des Nickels[26] wurde ein Murexid-Kaliumchlorid-Gemisch (1:500) als Indikator verwendet.

3. Physikalische Untersuchungsmethoden. IR-Spektren registrierte ein Beckman IR 10 Doppelstrahl-Gitterspektrometer im Bereich von 300 bis 4000 cm^{-1}. Flüssige Proben wurden kapillar, feste als Kaliumbromid-Presslinge vermessen. Mit dem Gerät war eine Genauigkeit von 8 cm^{-1} im Bereich von 4000 bis 2000 cm^{-1} und von 4 cm^{-1} im Bereich von 2000 bis 300 cm^{-1} erreichbar. Die Auflösung betrug 4 bzw. 3 cm^{-1} in den jeweiligen Bereichen.

Elektronenspektren im Ultraviolett und Sichtbaren registrierte ein Leitz-Unicam-Spectralphotometer vom Typ SP 800. Das Gerät gestattete eine spektroskopische Untersuchung im Bereich von 11500 bis 52000 cm^{-1}. Die Spektren der Komplexe wurden von Kaliumbromid-Presslingen aufgenommen[27]. Vor dem Pressen wurden Substanz und Kaliumbromid mit einer Schwingmühle Grindomat MM der Firma K. Retsch (Haan, Rhld.) intensiv gemischt und gemahlen. Man erhielt so durchsichtige Scheiben. Um eine annähernde Kompensation der geringfügigen Absorption des Kaliumbromids zu erreichen, wurde ein "leerer" KBr-Pressling im Vergleichs-Strahlengang angebracht. Aufgrund der langsam steigenden Eigenabsorption des KBr erschien es sinnvoll,

nur den Bereich von 11500 bis 32500 cm^{-1} auszuwerten.

Thermogravimetrische Abbauten wurden mit Hilfe einer Thermowaage der Firma Linseis (Selb) durchgeführt. Da die untersuchten Komplexe sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich waren, wurde in dem System ein Vakuum von zwei Torr aufrecht erhalten. Die flüchtigen Abbauprodukte wurden in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kondensationsgefäß ausgefroren. Als Zersetzungspunkt wurde der erste Wendepunkt der thermogravimetrischen Abbaukurve angenommen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 300°C pro Stunde.

Mikroskopische Untersuchungen erfolgten mit einem Polarisationsmikroskop vom Typ SM Pol der Firma E. Leitz (Wetzlar). Die Substanzen wurden in Silikonöl suspendiert und dann mikroskopiert.

II. N,N'-Dicarbonylhydrazinate des zweiwertigen Nickels

1. Ausgangsverbindungen

a) N,N'-Diacylhydrazine. Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diäthylester[28], N,N'-Dibenzoyl-hydrazin[29], Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diamid[30] und 4-Phenyl-urazol[31] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

b) Folgende bekannte N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen wurden dargestellt: Azo-dicarbonsäure-diäthylester[28], Azo-dibenzoyl[32], Azo-dicarbonsäure-bis-(dimethylamid)[6], Azo-dicarbonsäure-dimorpholid[6], Azo-dicarbonsäure-dipiperidid[33], Azo-dicarbonsäure-diamid[30] und Dikalium-azo-dicarbonat[30].

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5), das N-Phenylimid der Azo-dicarbonsäure, erhielt man aus 4-Phenyl-urazol durch Oxydation mit Brom[34]. Die Verwendung von konzentrierter Salpetersäure als Oxydationsmittel für 4-Phenyl-urazol wurde bisher noch nicht beschrieben, jedoch erwies sich dieses Verfahren als schnell und einfach:

1 g (5,6 mMol) 4-Phenyl-urazol wurden sehr fein gemörsert und mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure übergossen. Etwa fünf Minuten lang wurde die Salpetersäure unter weiterem Mörsern einwirken lassen. Das rote Reaktionsgemisch wurde nun auf einer Glasfritte abgesaugt. Der erhaltene Rückstand wurde samt einem Magnetrührer in ein Sublimationsgefäß überführt und zuerst die noch anhaftende Salpetersäure im Hochvakuum abkondensiert. Nach einiger Zeit wurde nun unter schwachem Rühren das 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5) vorsichtig sublimiert (Badtemperatur 70 bis 80°C, Hochvakuum ca. 10^{-4} Torr), bis keine rote Substanz mehr auf dem Boden des Gefäßes

vorhanden war. Im Gegensatz zu Sauer und Schröder[34] konnte das Auftreten einer zu Tränen reizenden Flüssigkeit nicht beobachtet werden. Man erhielt 0,5 g (2,9 mMol) des gesuchten Stoffes (52 % der Theorie). Das IR-Spektrum eines KBr-Presslings dieser Substanz war identisch mit dem des nach [34] hergestellten Stoffes.

$C_8H_5N_3O_2$	(175,15)	Ber.:	C 54,9 %	H 2,88 %	N 24,0 %
		Gef.:	C 54,6 %	H 2,76 %	N 23,9 %
		Lit.[34]:	C 55,03%	H 2,92 %	N 24,09%

2. Darstellung der Komplexe

Versuch 1: N,N'-Diäthoxycarbonyl-hydrazinato-nickel(II) wurde durch Reaktion von 1,05 g (6 mMol) Azo-dicarbonsäure-diäthylester in 12 ml Äther mit 1,2 ml (ca. 9 mMol) Nickeltetracarbonyl hergestellt. Zu Beginn der Reaktion trübte sich das Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung. Man erhielt nach drei Stunden Rühren einen braunen Niederschlag. Nach weiteren 15 Stunden wurde der Niederschlag abgefrittet, mit 10 ml Äther ausgewaschen und im Hochvakuum von allen anhaftenden flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhielt 1,1 g (4,7 mMol; 78 % der Theorie) eines hellgelben Pulvers.

$NiC_6H_{10}N_2O_4$	Ber.:	Ni 25,2 %	C 31,0 %	H 4,33 %	N 12,0 %
(232,87)	Gef.:	Ni 23,0 %	C 29,5 %	H 4,38 %	N 11,6 %
Atomverhältnis	Ni : C : H : N =	1 : 6,4 : 11,1 : 2,1			

Der Nickelkomplex war unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. Er zersetzte sich in Wasser, Pyridin, Methanol, Benzylamin und flüssigem Ammoniak. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt man keine Farbreaktion.

Der Komplex wurde mit einem Gemisch aus Äthanol und 0,2 n

Salzsäure (1:1) zerstört, filtriert und das Filtrat zur Trokkene eingeengt. Der Rückstand kristallisierte aus Äthanol als weißer Stoff aus, der durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum als Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diäthylester identifiziert wurde.

Versuch 2: N,N'-Dibenzoyl-hydrazinato-nickel(II) war das Produkt der Reaktion von 0,60 g (2,5 mMol) Azo-dibenzoyl mit 0,5 ml (ca. 3,8 mMol) Nickeltetracarbonyl in 13 ml Äther. Der sich bildende braune Niederschlag wurde nach 15 Stunden abgefrittet. Im Hochvakuum wurden Reste von Äther und Nickeltetracarbonyl entfernt. Die Ausbeute betrug 0,45 g (1,5 mMol; 61 % der Theorie) einer gelb-braunen Substanz.

$NiC_{14}H_{10}N_2O_2$ Ber.: Ni 19,8 % C 56,6 % H 3,39 % N 9,43 %
(296,96) Gef.: Ni 19,6 % C 54,7 % H 3,32 % N 9,4 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 13,7 : 10,0 : 2,2

N,N'-Dibenzoyl-hydrazinato-nickel(II) war unlöslich in Wasser, Tetrahydrofuran, Äther, Toluol, Aceton und Methanol. Es reagierte mit Pyridin und Benzylamin. Die Substanz bildete bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure eine fast farblose Lösung.

Die Zersetzung des Nickel-Komplexes mit Methanol/Salzsäure (0,2 n) lieferte weiße Kristalle, die nach Reinigung durch Umkristallisieren aus Methanol isoliert wurden. Schmelzpunkt und IR-Spektrum wiesen sie als N,N'-Dibenzoyl-hydrazin aus.

Versuch 3: N,N'-Bis-(dimethylcarbamoyl)-hydrazinato-nickel(II entstand durch Reaktion von 0,52 g (3 mMol) Azo-dicarbonsäure-bis-(dimethylamid) in 14 ml Aceton mit 0,6 ml (ca. 4,5 mMol) Nickeltetracarbonyl. Das gelbe Reaktionsgemisch reagierte ab 5°C und es bildete sich ein brauner flockiger Niederschlag. Nach Aufarbeitung wie in Versuch 2 betrug die Ausbeute an rot-

braunem Pulver 0,45 g (1,95 mMol) und entsprach 65 % der Theorie.

$NiC_6H_{12}N_4O_2$ (230,90) Ber.: Ni 25,4 % C 31,2 % H 5,24 % N 24,3 %
Gef.: Ni 24,5 % C 31,9 % H 5,38 % N 23,5 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 6,4 : 12,9 : 4,0

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzte den Komplex unter Entfärbung. In Äthanol, Aceton, Toluol und Chloroform war der Stoff unlöslich.

Versuch 4: Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimorpholidato-nikkel(II) bildete sich aus 0,51 g (2 mMol) Azo-dicarbonsäure-dimorpholid in 14 ml Aceton und 0,4 ml (ca. 3 mMol) Nickeltetracarbonyl. Der entstandene braune Niederschlag wurde nach 12 Stunden abgefrittet. Man erhielt 0,35 g (1,1 mMol; 56 % der Theorie) eines dunkelbraunen Stoffes.

$NiC_{10}H_{16}N_4O_4$ (314,97) Ber.: Ni 18,6 % C 38,1 % H 5,12 % N 17,8 %
Gef.: Ni 18,1 % C 37,1 % H 5,07 % N 17,0 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 10,0 : 16,4 : 3,9

Unlöslich war die Substanz in Methanol, Benzol, Aceton und Äther. In Chloroform und Dichlormethan löste sie sich geringfügig. Pyridin zersetzte den Komplex, konzentrierte Schwefelsäure reagierte mit ihm unter Entfärbung.

Versuch 5: Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dipiperididato-nikkel(II) wurde durch Reaktion von 0,5 g (2 mMol) Azodicarbonsäure-dipiperidid in 14 ml Aceton mit 0,4 ml (ca. 3 mMol) Nickeltetracarbonyl hergestellt und nach Versuch 4 aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 0,4 g (1,3 mMol; 64 % der Theorie) einer dunkelbraunen Substanz.

$NiC_{12}H_{20}N_4O_2$ (311,03) Ber.: Ni 18,9 % C 46,3 % H 6,48 % N 18,0 %
Gef.: Ni 18,7 % C 46,3 % H 6,60 % N 17,5 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 12,1 : 20,7 : 3,9

Auf Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure entfärbte sich die Verbindung. Sie war unlöslich in Methanol, Aceton, Äther und Petroläther. Etwas löste sie sich in Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff, besser in Benzol und Chloroform.

Versuche 6 und 7: Weder Azo-dicarbonsäure-diamid noch Dikalium-azo-dicarbonat reagierten mit Nickeltetracarbonyl. Selbst nach vier Monaten konnte keine Reaktion festgestellt werden. Es wurde ohne Lösungsmittel gearbeitet, da beide Stoffe in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Versuch 8: In 14 ml Aceton wurden 0,2 g (1,1 mMol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5) gelöst und mit 0,4 ml (ca. 3 mMol) Nickeltetracarbonyl reagieren lassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich zuerst dunkelbraun, hellte sich jedoch langsam auf. Nach zwei Stunden Reaktionszeit erhielt man 0,2 g eines hellen ockerfarbenen Produktes, das etwas hygroskopisch war. Die Analysenergebnisse stehen nicht mit den für einen 1:1-Komplex berechneten Werten im Einklang.

$NiC_8H_5N_3O_2$ Ber.: Ni 25,1 % C 41,1 % H 2,16 % N 18 0 %
(233,86) Gef.: Ni 16,2 % C 40,3 % H 2,61 % N 15,5 %

Nach 15 Stunden Reaktionsdauer erhielt man ein weiß-grünes Produkt, das 19,1 % Nickel enthielt. Es löste und zersetzte sich in Eisessig, heißem Methanol und 0,2 n Salzsäure fast vollständig, war sonst aber unlöslich.

In Äther bzw. Benzol durchgeführte Versuche lieferten nach 15 Stunden Reaktionszeit fast weiße Produkte, die nur noch 7,9 % bzw. 10,2 % Nickel enthielten. Nach Kochen der Niederschläge in Methanol zeigte es sich, daß sie zum größten Teil aus einem weißen Stoff bestanden, der in allen gebräuchlichen

Lösungsmitteln, selbst in konzentrierter Salzsäure bzw. Salpetersäure unlöslich war. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt höher als 300°C. Eine CHN-Analyse dieses Stoffes ergab folgende für das Bis-N-phenylimid der Hydrazintetracarbonsäure zutreffende Werte:

$C_{16}H_{10}O_4N_4$	Ber.:	C 59,6 %	H 3,13 %	N 17,4 %
(322,28)	Gef.:	C 59,4 %	H 3,18 %	N 17,3 %

Atomverhältnis C : H : N = 16,0 : 10,0 : 4

III. Nickelkomplexe der N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen

1. Ausgangsverbindungen

a) N-Aryl-N'-carbonyl-hydrazine. Nach bekannten Vorschriften wurden dargestellt:

N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin[35], N-(4-Nitro-phenyl)-N'-benzoyl-hydrazin[6], N-(2,4-Dinitro-phenyl)-N'-benzoyl-hydrazin[41];

N-Phenyl-N'-acetyl-hydrazin[35], N-(4-Methoxy-phenyl)-N'-acetyl-hydrazin[43];

N-Phenyl-N'-methoxycarbonyl-hydrazin[36], N-(4-Nitro-phenyl)-N'-methoxycarbonyl-hydrazin[39], N-(2,4-Dinitro-phenyl)-N'-methoxycarbonyl-hydrazin[39];

N-Phenyl-N'-carbamoyl-hydrazin[37], N-(4-Methoxy-phenyl)-N'-carbamoyl-hydrazin[44], N-(4-Nitro-phenyl)-N'-carbamoyl-hydrazin[40], N-(2,4-Dinitro-phenyl)-N'-carbamoyl-hydrazin[42].

N-(4-Methoxy-phenyl)-N'-benzoyl-hydrazin ließ sich am besten in wässrigem Milieu darstellen. Aus 8,6 g (50 mMol) 4-Methoxy-phenyl-hydrazinium-chlorid in 15 ml Wasser wurde durch Zugabe von 2 g (50 mMol) Natriumhydroxyd in 10 ml Wasser das Hydrazin freigesetzt, die Suspension mit 7 ml Pyridin versetzt und unter Kühlen 7 g (50 mMol) Benzoylchlorid langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in einen Überschuß 25 %iger Schwefelsäure gegossen, abgenutscht und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 4,1 g (34 % der Theorie) farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 140-41°C.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber.:	C 69,4 %	H 5,82 %	N 11,6 %
(242,28)	Gef.:	C 69,4 %	H 5,95 %	N 11,5 %

N-(4-Methoxy-phenyl)-N'-methoxycarbonyl-hydrazin wurde analog dem vorhergehenden Versuch aus 4-Methoxy-phenyl-hydrazinium-chlorid und Chlorameisensäuremethylester dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 6,8 g(46 % der Theorie) weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 113-14°C.

$C_9H_{12}N_2O_3$	Ber.:	C 55,1 %	H 6,16 %	N 14,3 %
(196,21)	Gef.:	C 55,0 %	H 6,26 %	N 14,0 %

b) N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen. Nach bekannten Vorschriften wurden dargestellt: Phenyl-azo-benzoyl[38], 4-Nitro-phenyl-azo-benzoyl[6]; Phenyl-azo-acetyl[38]; Phenyl-azo-carbonsäuremethylester[38], 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester[39]; Phenyl-azo-carbonsäureamid[38], 4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäureamid[44], 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäureamid[40]; Phenyl-azo-kaliumcarbonat[38].

4-Methoxy-phenyl-azo-benzoyl entstand bei der Oxydation von 1 g (4,1 mMol) Hydrazoverbindung in 30 ml Dichlormethan mit einer Lösung von 1 g (10 mMol) Chrom(VI)-oxid in 15 ml Wasser. Die Lösungen wurden unter Kühlen geschüttelt und nach weiterer Zugabe von Wasser und Dichlormethan abgetrennt. Die tiefrot gefärbte Dichlormethan-Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert und ergab 0,5 g (51 % der Theorie) roter Kristalle vom Schmelzpunkt 72 bis 73°C.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$	Ber.:	C 70,0 %	H 5,03 %	N 11,7 %
(240,26)	Gef.:	C 69,5 %	H 5,99 %	N 11,7 %

2,4-Dinitro-phenyl-azo-benzoyl bildete sich aus dem entsprechenden Hydrazin durch Oxydation mit N-Bromsuccinimid (NBS)[38]. 2,6 g (8,6 mMol) N-(2,4-Dinitro-phenyl)-N'-benzoyl-

hydrazin wurden in 75 ml Dichlormethan suspendiert. Nach Zugabe von 4 Tropfen Pyridin wurden unter Kühlen 3,06 g (17,2 mMol) NBS langsam hinzugefügt. Bei Zimmertemperatur wurde das rote Reaktionsgemisch eine Stunde lang stehengelassen. Nach jeweils zweimaligem Ausschütteln mit 5 %iger Natriumthiosulfat-Lösung, Wasser, 0,1 n Salzsäure, Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser wurde die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingedunstet. Es wurden nach Umkristallisieren aus Methanol 0,9 g (35 % der Theorie) brauner Kristalle vom Schmelzpunkt 117°C erhalten.

$C_{13}H_8N_4O_5$	Ber.:	C 52,0 %	H 2,69 %	N 18,7 %
(300,23)	Gef.:	C 52,2 %	H 2,79 %	N 18,4 %

4-Methoxy-phenyl-azo-acetyl wurde in gleicher Weise wie 4-Methoxy-phenyl-azo-benzoyl dargestellt. Aus Petroläther erhielt man in 50 %iger Ausbeute rote Nadeln vom Schmelzpunkt 45°C. Bei Raumtemperatur zersetzte sich die Substanz schnell.

$C_9H_{10}N_2O_2$	Ber.:	C 60,7 %	H 5,66 %	N 15,7 %
(178,19)	Gef.:	C 60,8 %	H 5,64 %	N 15,0 %

2,4-Dinitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester wurde aus der entsprechenden Hydrazo-Verbindung durch Oxydation mit NBS in 52 %iger Ausbeute erhalten. Die Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung waren wie bei der Darstellung des 2,4-Dinitro-phenyl-azo-benzoyls. Die orangeroten Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert und hatten einen Schmelzpunkt von 94°C. (Lit.[39]: 168°C).

$C_8H_6N_4O_6$	Ber.:	C 37,8 %	H 2,38 %	N 22,0 %
(254,16)	Gef.:	C 37,7 %	H 2,34 %	N 21,8 %

2,4-Dinitro-phenyl-azo-carbonsäureamid wurde dargestellt, indem 2,4 g (10 mMol) N-(2,4-Dinitro-phenyl)-N'-carbonsäureamid-hydrazin in 35 ml Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,95 g (9,6 mMol) Chrom(VI)-oxid in 10 ml Wasser oxydiert wurden. Nach einer Stunde wurde durch Zugabe von 100ml Eiswasser ein roter Stoff ausgefällt. Umkristallisieren aus Dioxan-Wasser (1:1) ergab 1,2 g (50 % der Theorie) roter Kristalle vom Schmelzpunkt 176°C.

$C_7H_5N_5O_5$	Ber.:	C 35,2 %	H 2,11 %	N 29,3 %
(239,15)	Gef.:	C 35,1 %	H 2,06 %	N 29,5 %

Phenyl-azo-carbonsäurepiperidid wurde durch Reaktion von 2,4 g (14,6 mMol) Phenyl-azo-carbonsäuremethylester mit 1,3 g (15 mMol) Piperidin unter Kühlen erhalten. Nach Auswaschen mit Ligroin wurde der erhaltene orangerote Feststoff aus Äther umkristallisiert und ergab 2,1 g (67 % der Theorie) des Piperidids. Die orangeroten Kristalle schmolzen bei 81°C.

$C_{12}H_{15}N_3O$	Ber.:	C 66,4 %	H 6,91 %	N 19,4 %
(217,27)	Gef.:	C 66,3 %	H 6,91 %	N 19,2 %

4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid bildete sich bei der Umsetzung von 4-Methoxy-phenyl-azo-carbonsäuremethylester mit einem geringen Überschuß an Piperidin. (Der verwendete Azoester wurde aus der entsprechenden Hydrazoverbindung durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxid als rote Flüssigkeit erhalten.) Das Piperidid fiel nach etwa 10 Minuten als Feststoff an und ergab nach Auswaschen mit Petroläther und Umkristallisieren aus Äthanol in 60 %iger Ausbeute hellrote Kristalle vom Schmelzpunkt 96°C.

$C_{13}H_{17}N_3O_2$	Ber.:	C 63,1 %	H 6,93 %	N 17,0 %
(247,30)	Gef.:	C 63,0 %	H 6,98 %	N 16,8 %

4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäuremorpholid entstand aus 2,1 g (10 mMol) 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester und 0,9 g (10 mMol) Morpholin. Umkristallisieren aus Methanol lieferte 1,8 g (67 % der Theorie) eines rotbraunen Pulvers vom Schmelzpunkt 163°C.

$C_{11}H_{12}N_4O_4$	Ber.:	C 50,0 %	H 4,58 %	N 21,2 %
(264,24)	Gef.:	C 49,8 %	H 4,56 %	N 21,3 %

4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid wurde aus 2,1 g (10 mMol) 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester und 0,9 g (10 mMol) Piperidin dargestellt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Auflösen der roten Nadeln in Methanol und Ausfällen mit Petroläther. Man erhielt 0,8 g (3[illegible] % der Theorie) einer Substanz vom Schmelzpunkt 135°C.

$C_{12}H_{14}N_4O_3$	Ber.:	C 55,0 %	H 5,38 %	N 21,4 %
(262,27)	Gef.:	C 54,9 %	H 5,37 %	N 21,3 %

2. Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe

Versuch 9: Bis(phenyl-azo-benzoyl)-nickel entstand bei der Umsetzung von 1 g (4,75 mMol) Phenyl-azo-benzoyl in 30 ml Äther mit 1 ml (ca. 7,7 mMol) Nickeltetracarbonyl. Bei langsamem Auftauen färbte sich die Lösung dunkel, und es bildete sich unter Gasentwicklung ein voluminöser grüner Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann abgefrittet. Der auf der Fritte befindliche Rückstand wurde im Hochvakuum von anhaftenden flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Komplex wurde in einer Ausbeute von 0,8 g (1,7 mMol; 70 % der Theorie) erhalten.

$NiC_{26}H_{20}N_4O_2$	Ber.:	Ni 12,3 %	C 65,2 %	H 4,21 %	N 11,7 %
(479,18)	Gef.:	Ni 11,6 %	C 64,8 %	H 4,12 %	N 11,2 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 27,3 : 20,8 : 4,1

Der Nickelkomplex wurde in gleicher Weise auch in Tetrahydrofuran, Schwefelkohlenstoff und ohne Lösungsmittel dargestellt. Er war in der Kälte etwas in Benzol und Toluol löslich und konnte gut aus heißem Toluol umkristallisiert werden. Besonders in Lösungen von Chloroform und Methylenchlorid trat an der Luft baldige Zersetzung ein, kenntlich an der Entfärbung der Lösungen. In Methanol und n-Hexan war die Substanz unlöslich. Mit konzentrierter Schwefel- und Phosphorsäure erhielt man rot-violette Lösungen. In Benzylamin, Pyridin und Dimethylsulfoxyd löste sich der Komplex mit rotbrauner Farbe.

Versuch 10: Bis(4-methoxy-phenyl-azo-benzoyl)-nickel wurde analog zu Versuch 9 in 74 %iger Ausbeute erhalten. Der Komplex war im Durchlicht dunkelbraun und lieferte mit konzentrierter Phosphorsäure eine dunkelrote Lösung. In 0,2 n Salzsäure erfolgte Zersetzung unter Entfärbung.

$NiC_{28}H_{24}N_4O_4$ Ber.: Ni 10,9 % C 62,4 % H 4,49 % N 10,4 %
(539,24) Gef.: Ni 10,7 % C 62,0 % H 4,31 % N 10,6 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 28,4 : 23,7 : 4,2

Versuch 11: Bis(4-nitro-phenyl-azo-benzoyl)-nickel bildete sich aus 4-Nitro-phenyl-azo-benzoyl und Nickeltetracarbonyl in Äther. Das Reaktionsgemisch wurde wie in Versuch 9 aufgearbeitet und lieferte einen grünen Komplex in 70 %iger Ausbeute.

$NiC_{26}H_{18}N_6O_6$ Ber.: Ni 10,3 % C 54,9 % H 3,19 % N 14,8 %
(569,18) Gef.: Ni 10,2 % C 54,1 % H 3,02 % N 14,8 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 26 : 17,4 : 6,1

Der Komplex kann als luftstabil bezeichnet werden. Er wurde von konzentrierter Phosphorsäure kaum angegriffen und lieferte mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbrote Lösung.

In einem 0,2 n Salzsäure-Methanol-Gemisch trat sehr langsame Zersetzung ein. In Pyridin löste sich der Komplex mit dunkelroter Farbe.

Versuch 12: Bis(4-methoxy-phenyl-azo-acetyl)-nickel, ein dunkelgrüner Stoff, entstand unter Reaktionsbedingungen wie in Versuch 9 beschrieben wurden in 67 %iger Ausbeute.

$NiC_{18}H_{20}N_4O_4$ Ber.: Ni 14,1 % C 52,1 % H 4,86 % N 13,5 %
(415,09) Gef.: Ni 13,9 % C 51,6 % H 4,81 % N 13,0 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 18,2 : 20,3 : 3,9

Mit konzentrierter Schwefelsäure bildete der Komplex wie die Ausgangs-Azoverbindung eine dunkelgrüne Lösung. Er war in Tetrahydrofuran nur geringfügig löslich.

Versuch 13: Bis(phenyl-azo-acetyl)-nickel wurde analog zu Versuch 9 in 73 %iger Ausbeute erhalten. Es mußte frisch destilliertes Phenyl-azo-acetyl eingesetzt werden, weil es zu Zersetzung neigte. Der dunkelgrüne Komplex war merklich luftempfindlich.

$NiC_{16}H_{16}N_4O_2$ Ber.: Ni 16,5 % C 54,1 % H 4,54 % N 15,8 %
(355,04) Gef.: Ni 15,7 % C 52,4 % H 4,66 % N 13,6 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 16,3 : 17,4 : 3,6

Die Substanz war in Äther, Toluol und Methylenchlorid etwas löslich. Mit konzentrierter Phosphorsäure reagierte der Komplex zu einer violetten Lösung. Sublimationsversuche im Hochvakuum zeigten, daß der Nickelkomplex ab etwa 130°C in geringen Mengen sublimierte.

Versuch 14: Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester)-nickel entstand bei der Reaktion von 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäuremethylester mit Nickeltetracarbonyl in Äther in einer Ausbeute von 87 % als grünschwarzer Stoff.

Die Umsetzung erfolgte in Äther, da die Reaktionen der 4-Nitro-phenyl-azo-carbonsäure-derivate mit Nickelcarbonyl in koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol, Tetrahydrofuran und Aceton zu Produkten mit einem zu hohen Nickelgehalt führten. Anscheinend begünstigten diese Lösungsmittel die heterolytische Spaltung der Nickel-Ligand-Bindung, wobei sich zweiwertiges Nickel und die Hydrazoverbindung bildeten.

$NiC_{16}H_{14}N_6O_8$ Ber.: Ni 12,3 % C 40,3 % H 2,96 % N 17,6 %
(477,03) Gef.: Ni 12,5 % C 39,6 % H 2,83 % N 17,5 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 15,5 : 13,3 : 5,9

Der Nickelkomplex lieferte bei der Zersetzung mit 0,1 n Salzsäure die entsprechende Hydrazoverbindung. Er löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Versuch 15: Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäureamid)-nickel wurde analog zu Versuch 9 als grünblauer Stoff in 78 %iger Ausbeute erhalten.

$NiC_{14}H_{12}N_8O_6$ Ber.: Ni 13,1 % C 37,6 % H 2,71 % N 25,1 %
(447,01) Gef.: Ni 12,6 % C 37,4 % H 2,55 % N 25,1 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 14,5 : 11,9 : 8,3

Die Verbindung löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Versuch 16: Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäuremorpholid)-nickel bildete sich aus der entsprechenden Azoverbindung und Nickeltetracarbonyl in Äther. Aus dem Reaktionsgemisch konnte der dunkelbraune Komplex analog Versuch 9 in 80 %iger Ausbeute isoliert werden.

$NiC_{22}H_{24}N_8O_8$ Ber.: Ni 10,0 % C 45,0 % H 4,12 % N 19,1 %
(587,19) Gef.: Ni 9,8 % C 45,1 % H 4,11 % N 18,9 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 22,4 : 24,6 : 8,1

Versuch 17: Bis(4-nitro-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel wurde nach der Methode von Versuch 9 in 76 %iger Ausbeute erhalten. Der dunkelbraune Komplex löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

$NiC_{24}H_{28}N_8O_6$ Ber.: Ni 10,1 % C 49,4 % H 4,84 % N 19,2 %
(583,25) Gef.: Ni 9,9 % C 49,2 % H 4,69 % N 19,9 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 24,3 : 27,8 : 8,4

3. Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel(0)-Komplexe

Versuch 18: Bis(phenyl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel(0) entstand bei der Umsetzung von 0,43 g (2 mMol) Phenyl-azo-carbonsäurepiperidid in 15 ml Äther mit 0,4 ml (ca. 3 mMol) Nickeltetracarbonyl. Bei Zimmertemperatur färbte sich das Reaktionsgemisch schnell rotbraun und eine rege Gasentwicklung setzte ein. Nach 15 Stunden wurde abgefrittet und 0,4 g (0,8 mMol; 80 % der Theorie) einer dunkelbraunen kristallinen Substanz erhalten.

$NiC_{24}H_{30}N_6O_2$ Ber.: Ni 11,9 % C 58,4 % H 6,13 % N 17,0 %
(493,25) Gef.: Ni 11,8 % C 56,9 % H 6,17 % N 15,8 %
Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 23,6 : 30,7 : 5,6

Der Komplex löste sich in Äther und Benzol mit rotbrauner Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildete er eine rote Lösung. Eine Lösung von Kaliumjodid in Essigsäure reagierte mit dem Komplex ähnlich wie mit der Ausgangs-Azoverbindung, wobei Jod freigesetzt wurde. An der Luft zersetzte sich die ätherische Lösung des Komplexes und bildete Phenyl-azo-carbonsäurepiperidid, das durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum nachgewiesen wurde.

Die Reduktion des Komplexes mit Zinkpulver und 0,2 n Salzsäure in Methanol lieferte weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 188°C

(aus Methanol). Es handelte sich um das N-Phenyl-N'-carbonsäurepiperidid-hydrazin. In gleicher Weise wurde dieses auch aus dem Phenyl-azo-carbonsäurepiperidid hergestellt.

$C_{12}H_{17}N_3O$ (219,29) Ber.: C 65,7 % H 7,81 % N 19,2 %
Gef.: C 65,3 % H 7,71 % N 18,9 %

Atomverhältnis C : H : N = 12 : 16,9 : 3

Versuch 19: Bis(4-methoxy-phenyl-azo-carbonsäurepiperidid)-nickel(0) wurde ebenfalls nach dem in Versuch 18 angegebenen Verfahren dargestellt. Der Komplex war in Äther ziehmlich gut löslich, so daß der dunkelbraune Stoff nur in 60 %iger Ausbeute erhalten wurde. Der analytisch gefundene zu hohe Wasserstoffgehalt ist auf die rasche Zersetzung des Komplexes durch die Luft zurückzuführen.

$NiC_{26}H_{34}N_6O_4$ Ber.: Ni 10,6 % C 56,4 % H 6,19 % N 15,2 %
(553,31) Gef.: Ni 10,0 % C 55,6 % H 6,49 % N 13,9 %

Atomverhältnis Ni : C : H : N = 1 : 26,2 : 38 : 5,8

Der Komplex ergab mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotgelbe Lösung. In Tetrahydrofuran war er mit rotbrauner Farbe gut löslich. Die Substanz reagierte mit einem Wasser-Methanol-Gemisch und lieferte neben Nickelhydroxid die Ausgangs-Azoverbindung in Form orangefarbener Nadeln. Die Zersetzung des festen Komplexes an der Luft zeigte sich in einem Farbwechsel von dunkelbraun nach rotbraun.

D. Literaturverzeichnis

1) H.Baumann u. H.R.Hensel, Neue Metallkomplexfarbstoffe, Struktur u. färberische Eigenschaften, in: Fortschritte der chem. Forschung, Bd.7/4, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967).

2) J.P.Kleiman u. M.Dubeck, J.Amer.chem.Soc. 85, 1544 (1963). A.C.Cope u. R.W.Siekman, J.Amer.chem.Soc. 87, 3272 (1965). R.F.Heck, J.Amer.chem.Soc. 90, 313 (1968).

3) J.C.Kauer, A.P. 2882268 vom 1.11.1956; C.A. 53: P.16966c (1959).

4) H.Bock, G.Rudolph, E.Baltin u. J.Kroner, Angew.Chem. 77, 469 (1965).

5) H.Bock u. J.Kroner, Chem.Ber. 99, 2039, 3337 (1966).

6) J.Kroner, Dissertation, Universität München 1966.

7) E.Fahr u. H.Lind, Angew.Chem. 78, 376 (1966).

8) G.N.Schrauzer: Some Advances in the Organometallic Chemistry of Nickel, in: F.G.A.Stone u. R.West, Edts.: Advances in Organometallic Chemistry, Vol.2, Academic Press, New York 1964, S. 1-48.

9) J.Falbe, Angew.Chem. 78, 532 (1966).

10) R.Stollé u. A.Benrath, J.prakt.Chem. 70, 263 (1904). R.Stollé u. A.Benrath, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 1769 (1900).

11) R.Stollé, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 273 (1912).

12) R.A.Clement, J.org.Chem. 27, 1115 (1962). T.J.Kealy, J.Amer.chem.Soc. 84, 966 (1962).

13) J.Thiele u. O.Stange, Liebigs Ann.Chem. 283, 45 (1894).

14) K.Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. J.Wiley & Sons, New York 1963, S.216 ff.

15) G.Barnikow u. H.Kunzek, Liebigs Ann.Chem. 700, 36 (1966).

16) R.B.King u. A.Fronzaglia, Chem.Commun. 1966, 274.
D.P.Tate, A.A.Buss, J.M.Angl, B.L.Ross, J.G.Grasselli, W.M.Ritchey u. F.J.Knoll, Inorg.Chem. 4, 1323 (1965).
E.Weiss u. W.Hübel, J.inorg.nucl.Chem. 11, 42 (1959).

17) B.A.Zadorožnyi, I.K.Iščenko, T.R.Mnacakanova u. O.P.Svajka, Ž.org.Chim. 2, 432-37 (1966).

18) G.R.Elliott, J.chem.Soc. (London) 123, 811 (1923).

19) J.Nicholson u. S.G.Cohen, J.Amer.chem.Soc. 88, 2247 (1966).

20) V.Mayweg, Dissertation, Universität München 1964.
G.N.Schrauzer: Coordination Compounds of Unsaturated 1,2-Dithiols and 1,2-Dithioketones, in: R.L.Carlin (Ed.): Transition Metal Chemistry, Vol.2, M.Dekker, Inc., New York, 1968, S. 299-335.
J.A.McCleverty: Metal 1,2-Dithiolene and Related Compounds, in: F.A.Cotton (Ed.): Progress in Inorganic Chemistry, Vol.10, Interscience Publishers, New York 1968, S.49-221.

21) G.N.Schrauzer, Chem.Ber. 94, 642, 650 (1961).

22) S.Herzog u. J.Dehnert, Z.Chem. 4, 1 (1964).

23) G.Thomas, Chemiker-Ztg.-Chem.Apparatur 85, 567 (1961).

24) W.Walisch, G.Scheuerbrand u. W.Marks, Microchem.J. 11, 315 (1966).
W.Walisch, Chem.Ber. 94, 2314 (1961).

25) Y.Tsuchitani, Y.Tomita u. K.Ueno, Talanta 9, 1023 (1962).

26) G.Schwarzenbach u. H.Flaschka: Die komplexometrische Titration. Enke Verlag, Stuttgart 1965, S. 197, 192.

27) M.Pestemer: Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren. G.Thieme Verlag, Stuttgart 1964, S. 24.

28) Org.Syntheses, Vol.28, J.Wiley & Sons, New York 1948, S. 58.
Org.Syntheses, Coll.Vol.IV, J.Wiley & Sons, New York 1963, S. 411.

29) Org.Syntheses, Coll.Vol.II, J.Wiley & Sons, New York 1943, S. 208.

30) J.Thiele, Liebigs Ann.Chem. 271, 127 (1892).

31) G.Zinner u. W.Deucker, Arch.Pharm. 294, 370 (1961).

32) H.Bock, G.Rudolph u. E.Baltin, Chem.Ber. 98, 2054 (1965).

33) O.Diels u. P.Fritzsche, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3020 (1911).

34) J.Sauer u. B.Schröder, Chem.Ber. 100, 678 (1967).

35) E.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 190, 125, 129 (1878).

36) G.Heller, Liebigs Ann.Chem. 263, 278 (1891).

37) O.Widmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 2613 (1893).

38) E.Baltin, Dissertation, Universität München 1963.

39) G.Longo, Gazz.chim.ital. 63, 463 (1933).

40) A.Darapsky, J.prakt.Chem. 76, 458 (1907).

41) Th.Curtius u. M.Mayer, J.prakt.Chem. 76, 381 (1907).

42) M.Giua, Gazz.chim.ital. 53, 848 (1923).

43) J.Altschul, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 1842 (1892).

44) W.Borsche, W.Müller u. C.A.Bodenstein, Liebigs Ann.Chem. 472, 207 (1929).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 3

A. Zusammenhang der Untersuchungen und Problemstellung. . 4

B. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

I. N,N'-Dicarbonylhydrazinate des zweiwertigen Nickels

1. Darstellung der Komplexe 6

2. Infrarot-Spektren 9

3. Natur der neuen Nickelkomplexe 12

II. Nickelkomplexe der N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen

1. Einleitung 14

2. Nickelkomplexe des Azo-carbonyl-Systems

a) Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen . . 16

b) IR-Spektren 19

c) Molekülstruktur der Komplexe 22

3. N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen als Liganden in Komplexen nullwertigen Nickels 26

4. Reaktionen von Azo-carbonyl-Verbindungen mit Nickeltetracarbonyl unter Bildung nicht definierbarer Produkte 29

C. Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitsmethoden

1. Präparative Arbeitsweise 31

2. Analytische Untersuchungen 31

3. Physikalische Untersuchungsmethoden 32

II. N,N'-Dicarbonylhydrazinate des zweiwertigen Nickels

1. Ausgangsverbindungen

a) N,N'-Diacylhydrazine 34

b) N,N'-Dicarbonyl-Azoverbindungen 34

2. Darstellung der Komplexe 35

III. Nickelkomplexe der N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen

1. Ausgangsverbindungen

a) N-Aryl-N'-carbonyl-hydrazine 40

b) N-Aryl-N'-carbonyl-Azoverbindungen 41

2. Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel-Komplexe 44

3. Bis(aryl-azo-carbonyl)-nickel(0)-Komplexe . . . 48

D. Literaturverzeichnis 50

Lebenslauf

A r m i n Z e n n e r

Geburtsdatum und -ort:	31.3.1940 in Hannover
Eltern:	Edwin Zenner, Oberstudienrat
	Gertrud Zenner, geb. Becker
Ausbildung:	
1946 bis 1950	Volksschule in Bakede, Krs.Springe,
	St.Annenvolksschule, St.Wendel/Saar
1950 bis 1959	Staatl.Gymnasium St.Wendel/Saar
1959 bis 1969	Chemiestudium an der Universität
	des Saarlandes in Saarbrücken
Oktober 1961	Diplom-Vorprüfung in Chemie
Oktober 1964	Mündl. Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Oktober 1964 bis	Anfertigung der Diplomarbeit:
Dezember 1965	"Untersuchungen über das Chloracetylhydrazid-Hydrochlorid als Quelle von Diimin"
Dezember 1965 bis	Anfertigung der Dissertation
Februar 1969	Beide Arbeiten entstanden unter Leitung von Herrn Prof.Dr.-Ing.F.Seel
seit März 1965	Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes

Geschäfts-, Werbe- und Privat-Drucksachen

ROTAPRINT-OFFSET-DRUCKEREI

6602 DUDWEILER

Krein

Scheidter Straße 26 Telefon Amt Sulzbach 7 32 84

Spezialgebiet: Druck von Dissertationen